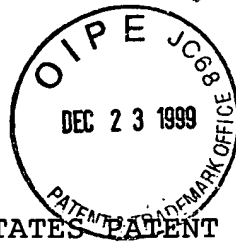


#5

35.C13929



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
TOMONARI HORIKIRI, ET AL. ) : Examiner: Not Yet Assigned  
Application No.: 09/417,832 ) : Group Art Unit: 1745  
Filed: October 14, 1999 ) :  
For: GEL ELECTROLYTE, CELL ) :  
AND ELECTROCHROMIC ) :  
ELEMENT ) : December 22, 1999

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the  
International Convention and all rights to which they are  
entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following  
Japanese Priority Applications:

10-313938, filed October 19, 1998; and

11-278649, filed September 30, 1999.

Certified copies of the priority documents are  
enclosed.

RECEIVED  
DEC 28 1999  
TC 1700 MAIL ROOM

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

*Sam A. Bauer*  
Attorney for Applicants

Registration No. 29,767

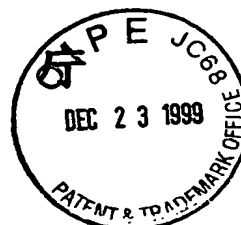
FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 50104 v 1

RECEIVED  
DEC 28 1999  
TC 1700 MAIL ROOM

270 13929 US/yy

日 本 国 特 許  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 8 年 1 0 月 1 9 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 3 1 3 9 3 8 号

出 願 人

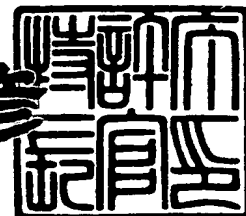
Applicant (s):

キヤノン株式会社

1 9 9 9 年 1 1 月 1 2 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



MAIL ROOM

DEC 28 1999

RECEIVED

出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 7 8 8 5 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 3682089

【提出日】 平成10年10月19日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01M 6/22

【発明の名称】 ゲル電解質

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 堀切 智成

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 菊池 良彦

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

    【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

    【識別番号】 100069017

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

    【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

    【納付方法】 予納

    【予納台帳番号】 015417

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゲル電解質

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともゲル化剤と動作温度下で液体状の高イオン伝導性物質を含有することを特徴とするゲル電解質。

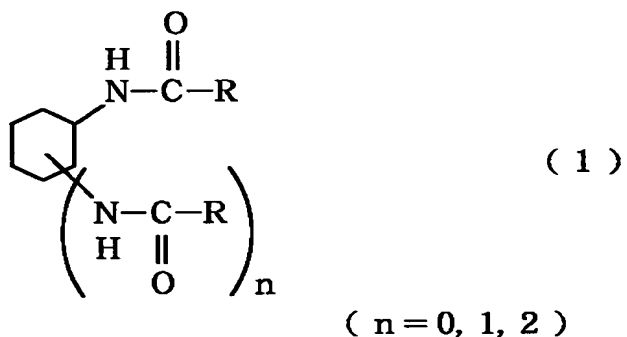
【請求項 2】 前記液体状の高イオン伝導性物質が室温溶融塩である請求項 1 に記載のゲル電解質。

【請求項 3】 前記ゲル化剤が水素結合、配位結合等の分子間相互作用により高分子状会合体を形成してゲル化する自己組織性分子である請求項 1 に記載のゲル電解質。

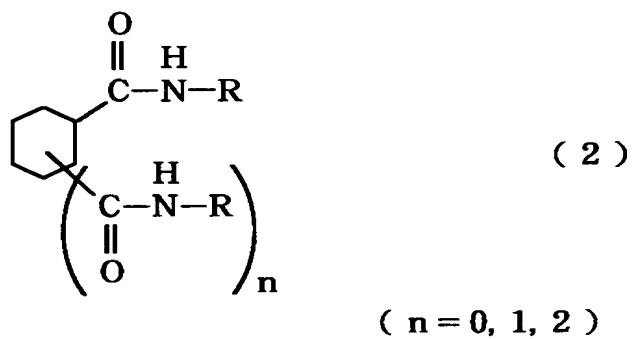
【請求項 4】 前記自己組織性分子が水素結合性を有する置換基としてカルバメート基、アミド基、ウレア基、カルボキシル基、アルコキシ基、水酸基及びリン酸基から選ばれた少なくとも 1 個以上を有する化合物である請求項 3 に記載のゲル電解質。

【請求項 5】 前記自己組織性分子が下記の式 (1) ~ (16) に示される化合物から選ばれた少なくとも 1 種以上からなる請求項 3 または 4 に記載のゲル電解質。

【化 1】



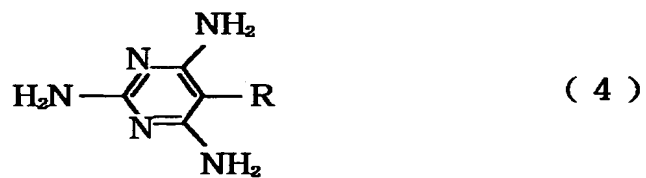
【化 2】



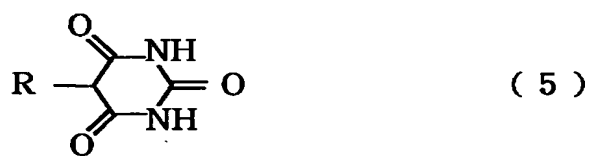
【化 3】



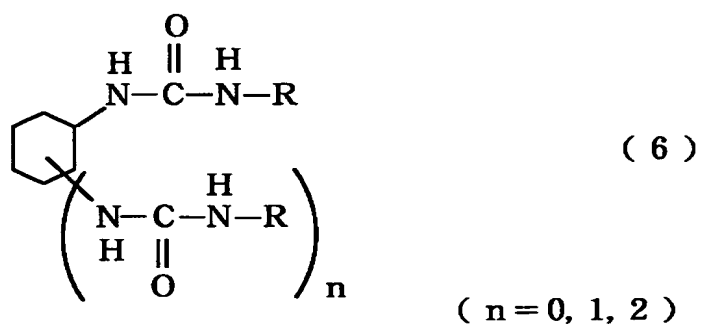
【化 4】



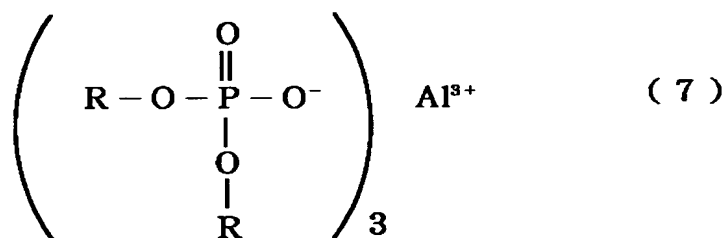
【化 5】



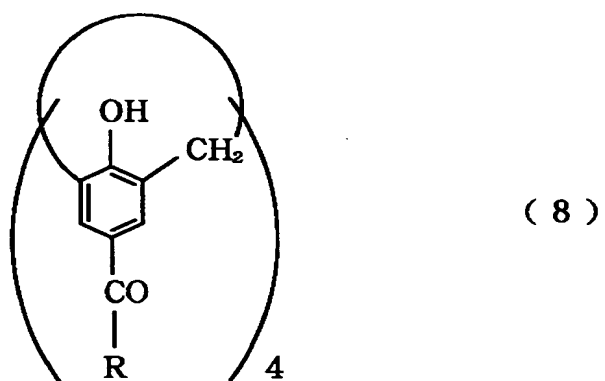
【化 6】



【化 7】

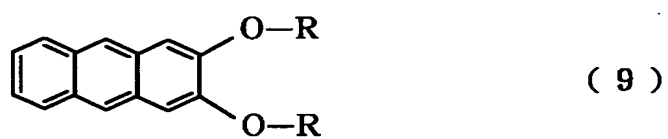


【化 8】



【化 9】

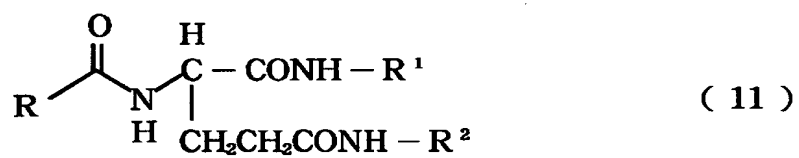




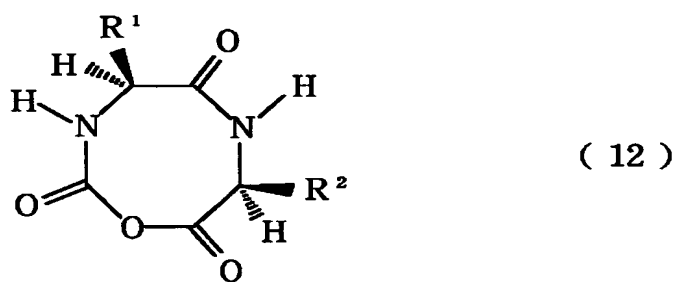
【化 10】



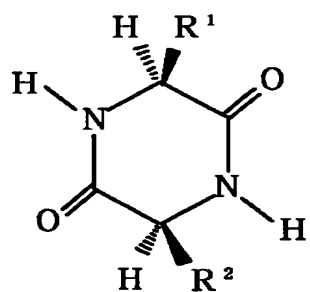
【化 11】



【化 12】

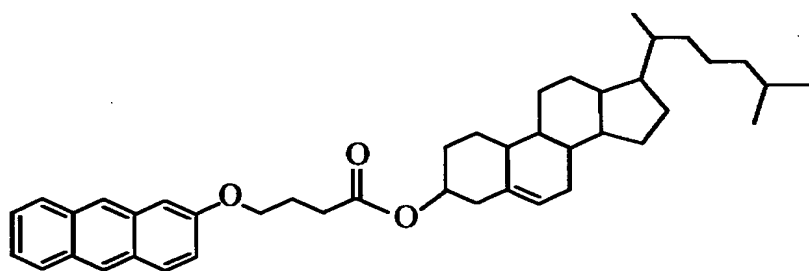


【化 13】



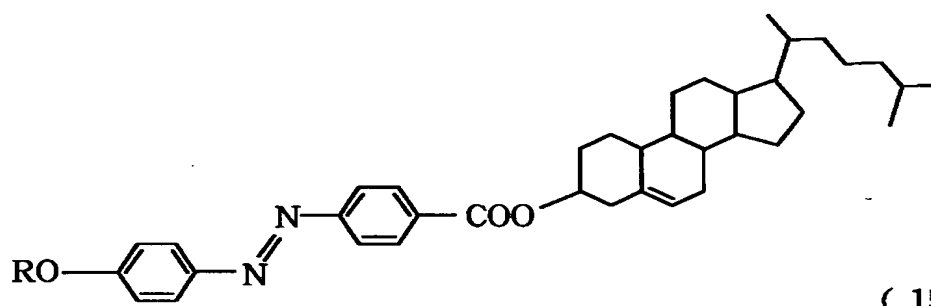
( 13 )

【化 14】



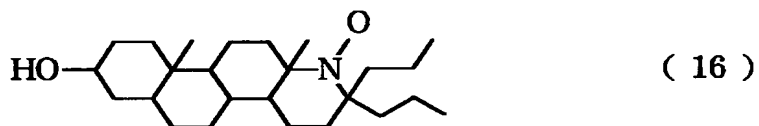
( 14 )

【化 15】

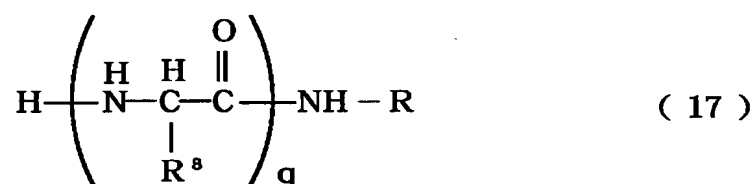


( 15 )

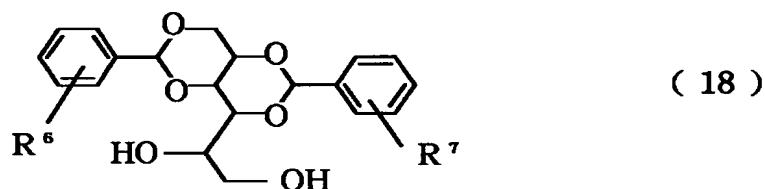
【化 16】



【化 17】



【化 18】



(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基または分岐脂肪族炭化水素基を示す。R<sup>3</sup>はアミノ基を保護したアミノ酸1量体または2量体、R<sup>4</sup>は炭素数1～29の脂肪族炭化水素基または芳香族置換基を示す。R<sup>5</sup>は1個の水酸基で置換された炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基を示す。R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は炭素数1～29の脂肪族炭化水素基または芳香族置換基を示す。R<sup>8</sup>は水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基または芳香族置換基を示す。

nは0、1、2を示す。qは2～20を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はゲル電解質に関し、特に電池、コンデンサ、電気化学センサー、エレクトロクロミック素子等の電気化学素子の電解質として利用される固体電解質薄膜に使用できるゲル状電解質組成物に関するものである。

# 【0002】

## 【従来の技術】

近年、電池等の各種電気化学素子の技術進歩に伴い電解質の重要性が高まっている。従来多くの電気化学素子の電解質には水あるいは有機溶媒に支持電解質を溶解した液体電解質が用いられていた。しかし、液体電解質は電気化学素子の長期保存による経時変化や破損による電解液の漏洩、小型化・薄型化が困難であるという問題を有する。このため、電解質を固体化させ、取り扱いが容易で安全性が高く、且つイオン輸率の大きい固体薄膜電解質材料の研究開発が活発に行われてきた。

# 【0003】

アルミナ等無機固体電解質は常温でのイオン伝導度が低いため、主に高分子系の材料が研究されている。

# 【0004】

高分子系固体電解質の研究には大きく二つのアプローチがある。

一つは網の目になったポリマーマトリックス中に液体電解質を包含するゲル電解質である。

# 【0005】

ゲル電解質はモノマーを混合した液体電解質中で重合反応を行い、液体電解質で膨潤した重合体を作製したり、あらかじめ重合したポリマーを液体電解質に浸して膨潤させて作製する。

# 【0006】

ゲル電解質においてポリマーマトリックスは基本的に液体電解質を包含する機能を有するだけでイオン伝導には寄与しない。イオン伝導を担うのは液体電解質である。ポリマーマトリックス中でイオンは比較的自由に移動できるため、ゲル電解質のイオン伝導度は液体電解質に準じる高い値を示す。

# 【0007】

もう一つはポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドあるいはこれら誘導体や共重合体等ポリエーテル構造を有するポリマーに支持電解質を溶解した高分子固体電解質である。エーテル構造の酸素原子4個で1価のカチオン1個を溶解することができる。このカチオンが高分子鎖のエーテル構造をホッピングしながら伝導してゆく。基本的に溶液を含まないため漏液の可能性は低い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の高分子固体電解質は、上記の高分子ゲル化剤により電解液をゲル化するにはゲル化剤を大量に入れる必要があり、その結果、得られるゲル電解質では元の電解液よりその伝導度が著しく低下するという問題があった。

【0009】

一方、水素結合等の分子間力を駆動力にして繊維状会合体を形成する自己組織性を有する化合物（自己組織性分子）は、少量の添加で液体をゲル化することが知られている。この自己組織性分子は、繊維状会合体が網目状にからみ流動性を失い、その隙間に流体が取り込まれてゲル化するため、従来の高分子の3次元架橋構造、寒天、ゼラチンなどの天然高分子によるランダムな水素結合による網目鎖構造と違い、材料としての柔軟で精緻な機能が期待される。

【0010】

また、少量の添加でゲル化すること、これらの会合体の大きさがポリマー鎖より大きいことから、イオン輸率の大きい有機薄膜電解質の形成も期待される。

さらに、電解質も室温で液体状態の室温溶融塩を用いることにより、従来の固体電解質と比較して溶媒に溶解させる必要がなく、またこれに伴う伝導度の低下を抑えることが期待できる。

【0011】

これまでに、この自己組織性分子と室温溶融塩を用いたゲル電解質としてジベンジリデンソルビトール誘導体を用いた例（特許第2599763号）があるが、一般にジベンジリデンソルビトール誘導体は比較的安定性に乏しく、温度、水分などの作用によりベンズアルデヒド類を遊離して異臭を発し、場合によって着色を与えることが知られている。したがって、長期にわたる安定性を得るために

はソルビン酸、ソルビン酸カリウムやアルカリ金属化合物、アルカリ性有機アミン化合物などの安定化剤を加えなければならない（特公平 7-17648 号公報、特公平 5-202055 号公報）。

【0012】

本発明は、この様な従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、少ない添加量でゲル化でき、伝導度の低下をできるだけ抑え、且つ長期にわたり安定で変色のないゲル電解質を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、少なくともゲル化剤と動作温度下で液体状の高イオン伝導性物質を含有することを特徴とするゲル電解質である。

【0014】

前記液体状の高イオン伝導性物質が室温溶融塩であるのが好ましい。

前記ゲル化剤が水素結合、配位結合等の分子間相互作用により高分子状会合体を形成してゲル化する自己組織性分子であり、該自己組織性分子が水素結合性を有する置換基としてカルバメート基、アミド基、ウレア基、カルボキシル基、アルコキシ基、水酸基及びリン酸基から選ばれた少なくとも 1 個以上を有する化合物であるのが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明のゲル電解質は、少なくともゲル化剤と動作温度下で液体状の高イオン伝導性物質を含有することを特徴とする。

本発明において、ゲル化剤には、水素結合、配位結合等の分子間相互作用により高分子状会合体を形成してゲル化する自己組織性分子が用いられる。

【0016】

また、上記の自己組織性分子には、水素結合性を有する置換基としてカルバメート基、アミド基、ウレア基、カルボキシル基、アルコキシ基、水酸基及びリン酸基から選ばれた少なくとも 1 個以上を有する化合物が用いられ、特に本発明では下記の式（1）～（18）に示される化合物から選ばれた少なくとも 1 種以上

の化合物を用いるのが好ましい。

【0017】

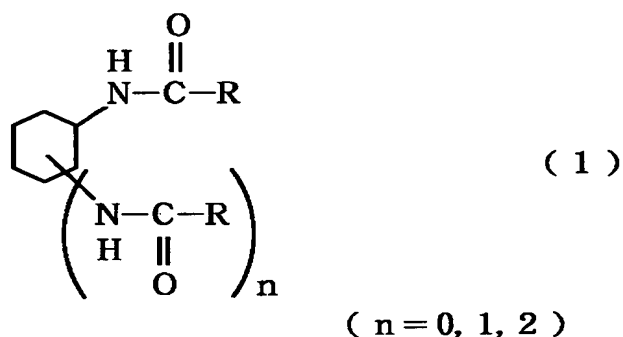
以下に式(1)～(18)に示される化合物について説明する。

【0018】

化合物No. (1) および (2)

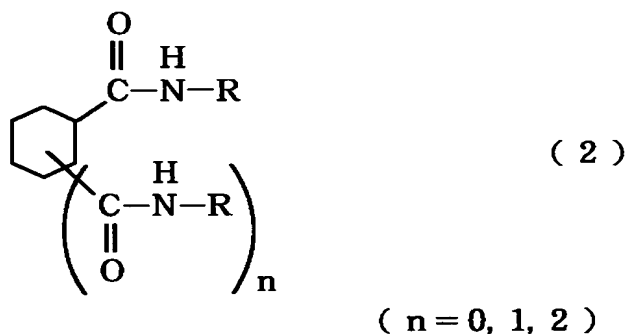
【0019】

【化19】



【0020】

【化20】



【0021】

本発明における上記の式(1)及び式(2)に示されるようなシクロヘキサン誘導体はシクロヘキサン環に水素結合性を有する置換基としてアミド基の窒素原子が結合した誘導体、及び炭素原子が結合した誘導体の2種類に分類される。こ

のアミド基の結合数、その場合のシクロヘキサンに対する置換位置は特に限定しない。また、シクロヘキサン環にメチル基、エチル基等の水素結合に関与しない置換基の有無も特に限定しない。

## 【0022】

また、式(1)及び式(2)中のRで表される置換基は、水素原子、炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基または分岐脂肪族炭化水素基を示す。具体的には、直鎖脂肪族炭化水素基では、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウニル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、パルミチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、アラキジル基、ドコサノイル酸、トリコシル基、テトラコシル基、ヘキサコシル基、トリアコンシル基等を、分岐脂肪族炭化水素基としては、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、2-メチルヘキサデシル基等を例としてあげられるが特に限定しない。これらの置換基は同一種類でもよく、また2種類以上でもよい。

## 【0023】

また、液体電解質と同じ構造を持つ置換基にしてもよい。

nは0、1、2を示す。

## 【0024】

化合物No. (3)

## 【0025】

【化21】



## 【0026】

式(3)で示されるアミノ酸誘導体が用いられる。R<sup>3</sup>はアミノ基を保護したアミノ酸1量体または2量体、R<sup>4</sup>は炭素数1～29の脂肪族炭化水素基または芳香族置換基を示す。アミノ基を保護するための置換基は、通常ペプチド合成に用いられているものでよい。具体的には、カルボベンゾキシ基(Z基)、第3ブチ



ルオキシカルボニル基 (Boc 基) などが挙げられる。

【0027】

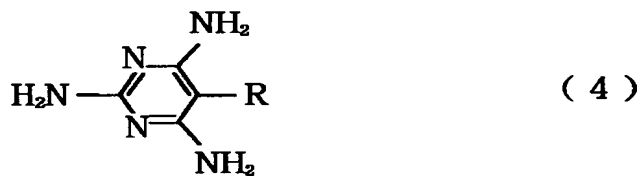
また、アミノ酸は公知のものであればよく、2量体は同じアミノ酸、異なるアミノ酸から構成されていてもよい。また、光学活性体の方が好ましい。具体的には、Z-L-バリル、Z-D-バリル、Z-L-バリル-L-バリル、Z-L-イソロイシル、Z-D-バリル-L-バリル、Z-L-ロイシル-β-アラニル、Z-L-バリル-L-ロイシル、Z-L-バリル-β-アラニルであることが好ましい。また、 $-NH-R^4$ はオクタデシルアミノ基 ( $NHC_{18}H_{35}$ 以外) にも、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ウンデシルアミノ基、ラウリルアミノ基、トリデシルアミノ基、テトラデシルアミノ基、ペンタデシルアミノ基、ヘキサデシルアミノ基、ヘプタデシルアミノ基、ステアリルアミノ基、ノナノデカシルアミノ基等でもよいが特に限定しない。

【0028】

化合物No. (4) および (5)

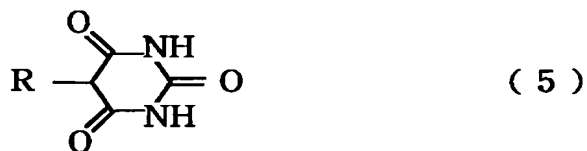
【0029】

【化22】



【0030】

【化23】



【0031】

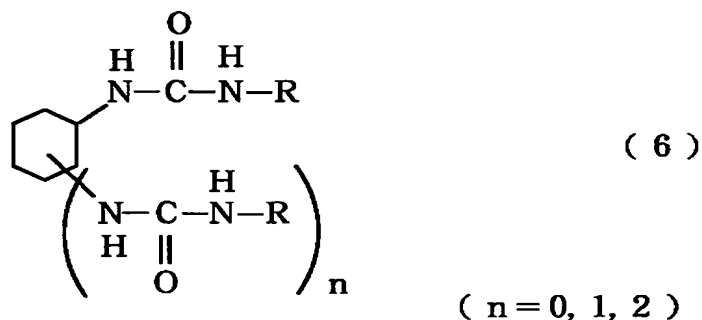
式(4)に示されるトリアミノピリジミン誘導体、及び式(5)に示されるバルビツール誘導体を用いられ、これら2成分を混合することによりゲル化する。この時のRは上記と同じで、炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基または分岐脂肪族炭化水素基があげられ、ドデシル基、ヘキサデシル基、3,7-ジメチルオクチル基がより好ましいが特に限定しない。

【0032】

化合物No. (6)

【0033】

【化24】



【0034】

式(6)に示されるアルキルウレア誘導体は、ウレア基が1個以上ある化合物である。

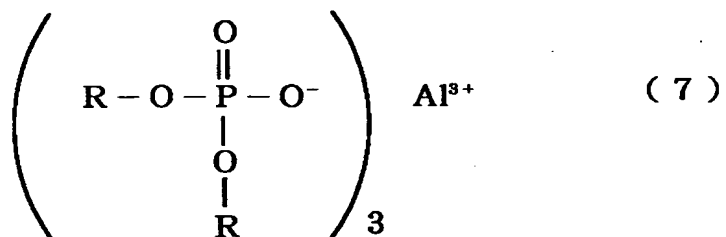
また、Rは上記と同じであるが、特に限定しない。これらの置換基は同一種類でもよく、また2種類以上でもよい。

【0035】

化合物No. (7)

【0036】

【化25】



【0037】

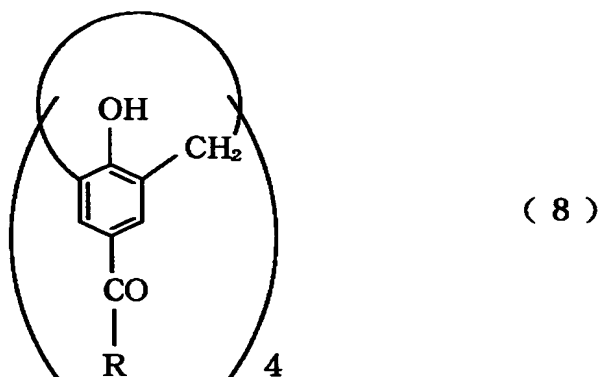
式(7)に示されるリン酸アルミニウム誘導体を用いられ、Rは上記と同じであるが、特に限定しない。誘導体中の2つの置換基は同一種類でもよく、また2種類でもよい。

【0038】

化合物No. (8)

【0039】

【化26】



【0040】

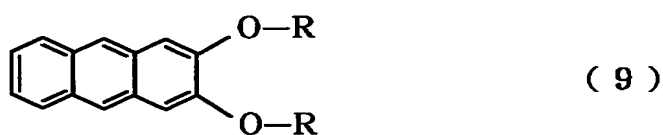
式(8)に示されるフェノール系環状オリゴマー誘導体が用いられ、Rは上記と同じであり、ウンデシル基が好ましいが特に限定しない。

【0041】

化合物No. (9)

【0042】

【化27】



【0043】

式(9)に示されるジアルコキシアントラセン誘導体が用いられ、Rは上記と同じであり、デシル基、ヘキサデシル基が好ましいが特に限定しない。

【0044】

化合物No. (10)

【0045】

【化28】

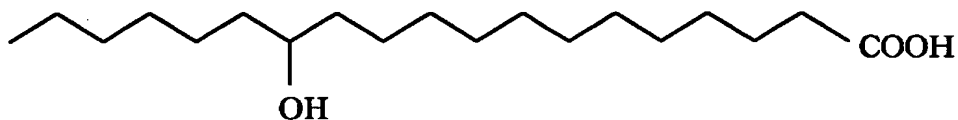


【0046】

式(10)は、下記に示す12-ヒドロキシオクタデカン酸に代表されるヒドロキシカルボン酸誘導体である。

【0047】

【化29】



【0048】

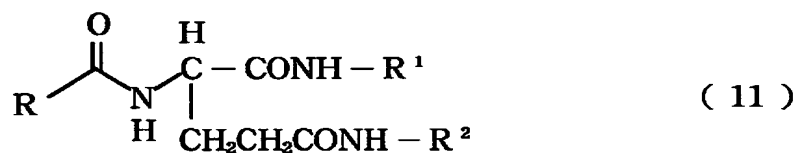
$R^6$  は1個の水酸基で置換された炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基を示す。化合物の具体例としては、3-ヒドロキシプロピル酸、2-ヒドロキシブチル酸、3-ヒドロキシミリスチン酸、16-ヒドロキシヘキサラカン酸などが挙げられる。

【0049】

化合物No. (11)

【0050】

【化30】



【0051】

式(11)はカルボニルグルタミン酸ビスアミド誘導体に代表されるカルボニルアミノ酸ジアミド誘導体である。 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子、炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基または分岐脂肪族炭化水素基を示す。具体的には、直鎖脂肪族炭化水素基では、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウニル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、パルミチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、アラキジル基、ドコサノイル酸、トリコシル基、テトラコシル基、ヘキサコシル基、トリアコンシル基等を、分岐脂肪族炭化水素基としては、3, 5

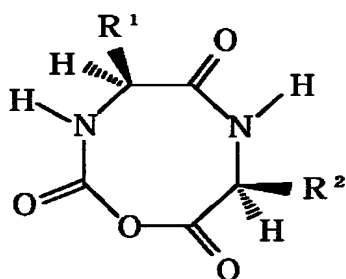
、5-トリメチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、2-メチルヘキサデシル基等を例としてあげられるが特に限定しない。また、アミノ酸も特に限定しない。

【0052】

化合物No. (12)

【0053】

【化31】



(12)

【0054】

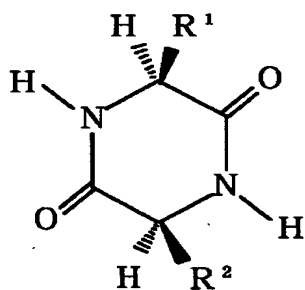
式(12)で示される環状デプシペプチド誘導体が用いられ、 $R^1$ 、 $R^2$ は上記と同じであるが、特に限定しない。

【0055】

化合物No. (13)

【0056】

【化32】



(13)

【0057】

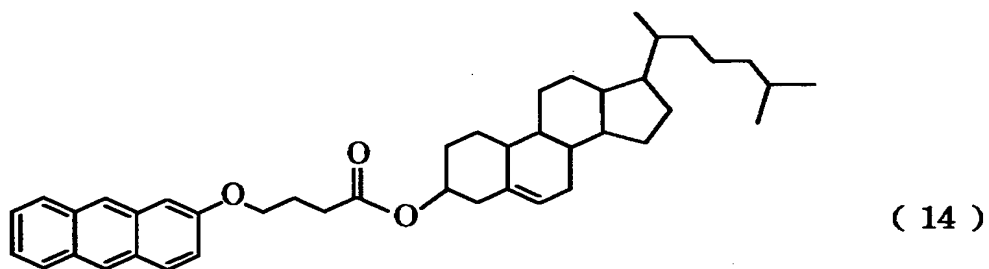
式(13)で示される環状ジペプチド誘導体は、中性アミノ酸と酸性アミノ酸を原料とした縮合反応により得られるが、この時用いられる中性アミノ酸と酸性アミノ酸の種類は特に限定しない。 $R^1$ 、 $R^2$ は上記と同じであるが、特に限定しない。

【0058】

化合物No. (14)

【0059】

【化33】



【0060】

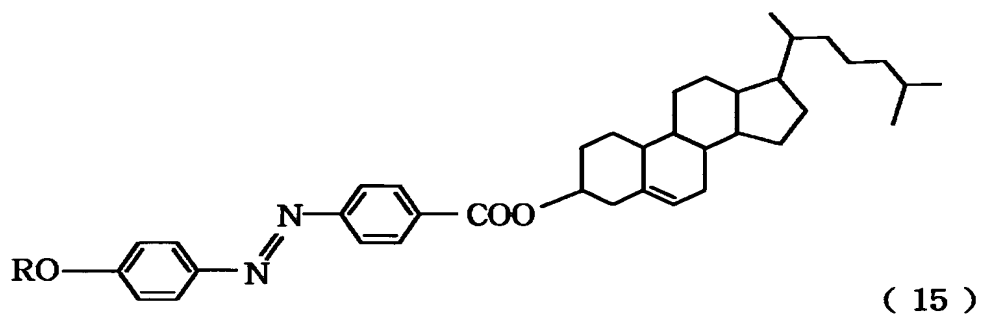
式(14)に示されるようなコレステロール誘導体がいられる。

【0061】

化合物No. (15)

【0062】

【化34】



【 0 0 6 3 】

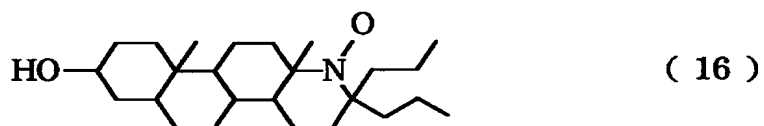
式 ( 1 5 ) に示されるようなコレステロール誘導体が用いられる。R は上記と同じであるが、特に限定しない。

【 0 0 6 4 】

化合物 No. ( 1 6 )

【 0 0 6 5 】

【 化 3 5 】



【 0 0 6 6 】

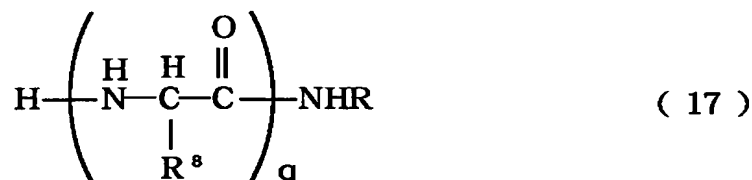
式 ( 1 6 ) に示されるようなスピララベル化ステロイド誘導体が用いられる。

化合物 No. ( 1 7 )

【 0 0 6 7 】

【 化 3 6 】





【0068】

式(17)で示されるオリゴ(α-アミノ酸)誘導体は、α-アミノ酸のオリゴマーが骨格である。Rは水素原子、炭素数1～29の脂肪族炭化水素基を、R<sup>8</sup>は水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素又は芳香族置換基を、qは2～20を示す。

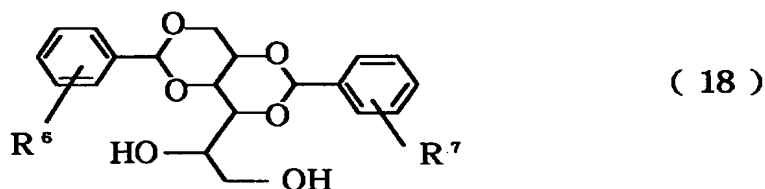
重合度(q)が5、10、20、R<sup>9</sup>は長鎖エステル基等が好ましいが、特に限定しない。

【0069】

化合物No. (18)

【0070】

【化37】



【0071】

式(18)で示されるジベンジリデンソルビトール誘導体が用いられる。R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は炭素数1～29の脂肪族炭化水素基又は芳香族置換基を示す。

【0072】

本発明のゲル電解質の構成内容としては、上記のゲル化剤、支持電解質等の高イオン伝導性物質、必要に応じてその他に有機溶媒、安定化剤などの添加剤等を

配合した組み合わせによる。

【0073】

添加するゲル化剤は、上記の化合物を使用し、2種類以上混合してもよい。ゲル電解質中のゲル化剤の含有量は0.5～25重量%、好ましくは1～10重量%である。0.5重量%未満では常温で液体部分が発生し、25重量%を越えるとゲル化剤の一部が結晶として析出するので好ましくない。

【0074】

高イオン伝導性物質として用いられる支持電解質には、下記の表1に示す室温溶融塩が使用可能であるが、種類は特に限定されるものではなく、2種類以上を混合してもよい。また、表2に示す固体電解質を室温溶融塩に添加してもよい。

【0075】

【表1】

表 1 支持電解質

分 類	具 体 例
イミダゾリウム塩	<div data-bbox="646 485 959 695"> <math display="block">\text{Y}^-</math> </div> <p> <math>(\text{R}_1 = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_4\text{H}_9</math>  <math>\text{R}_2 = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_4\text{H}_9</math>  <math>\text{R}_3 = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_4\text{H}_9</math>  <math>\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{ClO}_4, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH})</math> </p>
ピリジウム塩	<div data-bbox="646 1041 889 1241"> <math display="block">\text{Y}^-</math> </div> <p> <math>(\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_4\text{H}_9</math>  <math>\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{ClO}_4, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH})</math> </p>

【0076】

【表2】

表 2 固体電解質

分 類	具 体 例
無機酸陰イオン- アルカリ金属塩	$\text{XAsF}_6$ 、 $\text{XPF}_6$ 、 $\text{XBF}_4$ 、 $\text{XClO}_4$ ( $\text{X} = \text{H}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ )
有機酸陰イオン- アルカリ金属塩	$\text{XCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{XC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ( $n = 2$ 、 $4$ 、 $8$ )、 $\text{XN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{XC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{XB}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{XB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ( $\text{X} = \text{H}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ )
四級アンモニウム塩	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{N} \cdot \text{Y}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Y}$ ( $n = 10 \sim 18$ )、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Y}$ ( $n = 10 \sim 18$ )、 ( $\text{Y} = \text{BF}_4$ 、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{OH}$ )
アニオン性界面活性剤	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO} \cdot \text{X}$ ( $n = 10 \sim 18$ )、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OC}_m\text{H}_{2m}\text{COO} \cdot \text{X}$ ( $n = 10 \sim 18$ 、 $m = 10 \sim 18$ )、 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO} \cdot \text{X}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_{10}\text{H}_6\text{COO} \cdot \text{X}$ ( $n = 10 \sim 18$ )、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3 \cdot \text{X}$ ( $n = 10 \sim 18$ )、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OC}_m\text{H}_{2m}\text{SO}_3 \cdot \text{X}$ ( $n = 10 \sim 18$ 、 $m = 10 \sim 18$ )、 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{X}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3 \cdot \text{X}$ ( $n = 10 \sim 18$ )、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3 \cdot \text{X}$ ( $n = 10 \sim 18$ )、 ( $\text{X} = \text{H}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ )

【0077】

その他に添加する有機溶媒は、電解液中のゲル化剤、支持電解質等の各々と溶

解すれば使用可能であり、種類は特に限定されるものではない。

【0078】

また、自己組織性分子の安定化のために添加する安定化剤は、それぞれ公知の物であればよく、電解液中のゲル化剤、支持電解質等の各々と溶解すれば使用可能であり、種類は特に限定されるものではない

【0079】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。自己組織性ゲル化剤は市販品もしくは公知の方法に基づき合成した。

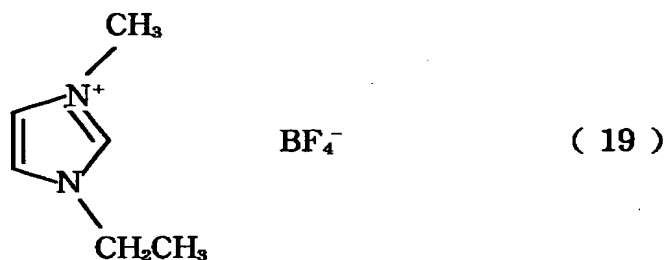
【0080】

実施例 1

式(1)で示される化合物で、 $n$ が2、 $R$ が炭素数9の直鎖アルキル基である化合物(試料A)について、下記の式(19)に示される室温溶融塩であるイミダゾリウムテトラフルオロボレート ( $\text{ImBF}_4$ ) に対するゲル化能を試験管倒立法により確認した。

【0081】

【化38】



【0082】

$\text{ImBF}_4$  に対し試料Aを3%添加したものを試験管に入れ、約50℃以上で加熱溶解し、25℃(室温)で1時間放置して冷却したときの状態を確認した。場合によっては有機溶媒を1%添加した。その結果を表3に示す。

【0083】

まず、 $\text{ImBF}_4$  だけだと加熱すると溶解するものの結晶が析出しゲル化しなかったが、各種有機溶媒を少量添加することでゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後に観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

【0084】

【表3】

表 3

ImBF <sub>4</sub> のみ	有機溶媒添加				
	トルエン	THF + アセトニトリル	エタノール	メタノール	DMF
×	○	○	○	○	○

(注)

○はゲル化することを示す。

×はゲル化せずに結晶が析出することを示す。

【0085】

#### 実施例 2

式(2)で示され、 $n$ が2、 $R$ が炭素数17である直鎖アルキル基を持つ化合物(試料B)について、実施例1と同様に室温溶融塩(式(19))に対するゲル化能を試験したところ、有機溶媒を添加することなくゲル化した。

【0086】

また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。さらに固体電解質としてリチウムテトラフルオロボレート( $\text{LiBF}_4$ )も添加したがゲルに対する影響は見られなかった。

【0087】

#### 実施例 3

下記の式(3-1)で示され、 $R^{10}$ がZ-L-バリル-L-バリルである化合物(試料C)について、実施例1と同様に室温溶融塩(式(19))に対するゲル化能を試験したところ、有機溶媒を添加することなくゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

【0088】

【化39】



【0089】

実施例4

式(4)で示される誘導体でRが3,7-ジメチルオクチル基である化合物(試料D)及び式(5)で示される化合物でRが3,7-ジメチルオクチル基である化合物(試料E)を試料D:E=1:1の割合で混合した試料について、実施例1と同様に室温溶融塩(式(19))に対するゲル化能を試験した。その結果を表4に示す。

【0090】

$ImBF_4$  だけだと加熱すると溶解するものの結晶が析出しゲル化しなかったが、各種有機溶媒を少量添加することでゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

【0091】

【表4】

表 4

ImBF <sub>4</sub> のみ	有機溶媒添加		
	トルエン	THF + アセトニトリル	DMF
×	○	○	○

## 【0092】

## 実施例 5

式(6)で示され、 $n$ が2、 $R$ が炭素数17である直鎖アルキル基を持つ化合物(試料F)について、実施例1と同様に室温溶融塩(式(19))に対するゲル化能を試験したところ、有機溶媒を添加することなくゲル化した。

## 【0093】

また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。さらに固体電解質としてリチウムテトラフルオロボレート(LiBF<sub>4</sub>)や、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)も添加したがゲルに対する影響は見られなかった。

## 【0094】

## 実施例 6

実施例5と同じ化合物、実施例1と同じ条件で、室温溶融塩を下記の式(20)で示す1-ブチルピリジウムテトラフルオロボレートとした時のゲル化能を試験したところ、有機溶媒を添加することなくゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、変色も起こらなかった。

## 【0095】

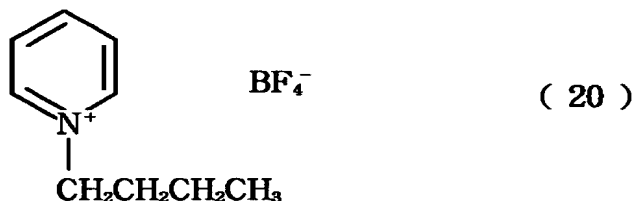
さらに固体電解質としてリチウムテトラフルオロボレート(LiBF<sub>4</sub>)や、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)も添加したがゲルに対する影響は



見られなかった。

【0096】

【化40】



【0097】

#### 実施例 7

式(7)で示される誘導体でRが炭素数16の直鎖アルキル基である化合物(試料G)について、実施例1と同様に室温溶融塩(式(19))に対するゲル化能を試験したところ、クロロホルムを少量添加することでゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

【0098】

#### 実施例 8

式(8)で示される誘導体でRが炭素数17の直鎖アルキル基である化合物(試料H)について、実施例1と同様に室温溶融塩(式(19))に対するゲル化能を試験したところ、クロロホルムを少量添加することでゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

【0099】

#### 実施例 9

式(9)で示される誘導体でRが炭素数10の直鎖アルキル基である化合物(試料I)について、実施例1と同様に室温溶融塩(式(19))に対するゲル化能を試験したところ、有機溶媒を添加することなくゲル化した。また、得られた

ゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、変色も起こらなかった。さらに固体電解質としてリチウムテトラフルオロボレート ( $\text{LiBF}_4$ ) や、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) も添加したがゲルに対する影響は見られなかった。

## 【0100】

## 実施例 10

式(10)で示される誘導体で $\text{R}^5$ が1個の水酸基で置換された炭素数17の直鎖アルキル基である化合物(12-ヒドロキシステアリン酸、試料J)について、実施例1と同様に室温溶融塩(式(18))に対するゲル化能を試験したところ、クロロホルムを添加することでゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

## 【0101】

## 実施例 11

式(11)で示される誘導体でRが炭素数11の直鎖アルキル基、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ がブチル基である化合物(N-ラウノイル-L-グルタミン酸- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ビス-n-ブチルアミド、試料K)について、実施例1と同様に室温溶融塩(式(19))に対するゲル化能を試験したところ、クロロホルムを添加することでゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

## 【0102】

## 実施例 12

式(12)で示される誘導体で $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ がともにイソプロピル基である化合物(試料L)について、実施例1と同様に室温溶融塩(式(19))に対するゲル化能を試験したところ、クロロホルムを添加することでゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

## 【0103】

## 実施例 13

式(13)で示される誘導体で $\text{R}^1$ に3, 7-ジメチルオクチルオキシカルボ

ニルメチル基、 $R^2$ にベンジル基を導入したシクロ（ $L$ -アスパラギル- $L$ -フェニルアラニル）誘導体（試料M）について、実施例1と同様に室温溶融塩（式（19））に対するゲル化能を試験したところ、クロロホルムを添加することでゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

【0104】

実施例14

式（14）で示される誘導体（試料N）について、実施例1と同様に室温溶融塩（式（19））に対するゲル化能を試験したところ、クロロホルムを添加することでゲル化した。また、得られたゲルを遮光して室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

【0105】

実施例15

式（15）で示される誘導体でRが炭素数10のデシル基である（試料O）について、実施例1と同様に室温溶融塩（式（19））に対するゲル化能を試験したところ、クロロホルムを添加することでゲル化した。また、得られたゲルを遮光して室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

【0106】

実施例16

式（16）で示される誘導体（試料P）について、実施例1と同様に室温溶融塩（式（19））に対するゲル化能を試験したところ、クロロホルムを添加することでゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

【0107】

実施例17

式（17）で示され、 $q$ が5、 $m$ が18、 $R^9$ がイソプロピル基である化合物（試料Q）について、実施例1と同様に室温溶融塩（式（19））に対するゲル化能を試験したところ、有機溶媒を添加することなくゲル化した。また、得られ

たゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。さらに固体電解質としてリチウムテトラフルオロボレート ( $\text{LiBF}_4$ ) や、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) も添加したがゲルに対する影響は見られなかった。

【0108】

#### 実施例18

実施例17と同じ化合物(試料Q)で、実施例1と同じ条件で、室温溶融塩を1-ブチルピリジウムテトラフルオロボレート(式(20))とした時のゲル化能を試験したところ、有機溶媒を添加することなくゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、変色も起こらなかった。

【0109】

さらに固体電解質としてリチウムテトラフルオロボレート ( $\text{LiBF}_4$ ) や、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) も添加したがゲルに対する影響は見られなかった。

【0110】

#### 実施例19

式(18)で示され、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ ともにメチル基である化合物(試料R)について、実施例1と同じ条件のほか、安定化剤としてソルビン酸カリウムを添加して室温溶融塩(式(19))に対するゲル化能を試験したところ、有機溶媒を添加することなくゲル化した。また、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後を観察しても溶媒の流出はなく、また変色も起こらなかった。

【0111】

#### 比較例1

分子量7000のポリメチルメタアクリレート(式(19))を添加し、90℃に加熱して冷却した後のゲル化能を測定したところ、ポリメチルメタアクリレートの添加量が20%以下では溶液の流出が見られゲル化できなかった。

【0112】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、少量のゲル化剤の添加により、長期安定性及び機械的強度に優れたゲル電解質を提供することができる。

また、本発明にかかるゲル電解質は、ゲル化剤、電解質、有機溶媒を加熱溶解して冷却するだけで得られるので、従来の高分子ゲル電解質の製造工程より工程を少なくでき、コストの低減を図ることができる。

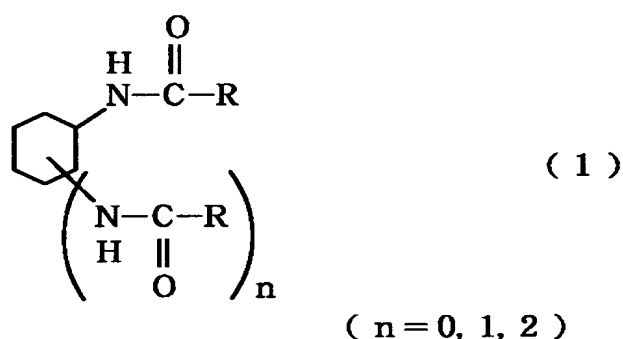
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少ない添加量でゲル化でき、伝導度の低下をできるだけ抑え、且つ長期にわたり安定で変色のないゲル電解質を提供する。

【解決手段】 式(1)で示されるゲル化剤と室温溶融塩からなる液体状の高イオン伝導性物質を含有するゲル電解質。

【化1】



(式中、Rは水素原子、炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基または分岐脂肪族炭化水素基を示す。)

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100069017

【住所又は居所】 東京都豊島区北大塚2丁目11番5号 平和堂ビル  
403号室 渡辺特許事務所

【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社